

2859  
#3  
05/03/02  
AS



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
PATENT TRANSMITTAL FORM

Applicants: Ito et al.  
Serial No.: 10/003,916

Filed: November 2, 2001

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

For: HIGH DENSITY COBALT-MANGANESE COPRECIPITATED  
NICKEL HYDROXIDE AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

Examiner Attorney: Not Yet Assigned

Art Unit: 2859

Attorney Docket: 3019.002USU

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Transmitted herewith is:

1. Submission of Priority Document;
2. Transmittal letter in duplicate;
3. Postcard.

RECEIVED  
MAY 01 2002  
TC 1700  
TECHNOLOGY CENTER 2800  
RECEIVED  
MAY 20 2002

Please charge any additional fees or credit any such fees, if necessary to Deposit Account No. 01-0467 in the name of Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle. A duplicate copy of this sheet is attached.

Respectfully submitted,

Paul D. Greeley, Esq.  
Reg. No. 30,019  
Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P.  
One Landmark Square, 10th Floor  
Stamford, Connecticut 06901-2682  
(203) 327-4500

Date: January 29, 2002

CERTIFICATE OF MAILING

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE U.S. POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS, WASHINGTON, D.C. 20231, ON January 29, 2002.

Kenroy A. Browne  
NAME OF PERSON MAILING PAPER

SIGNATURE

01/29/02  
DATE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:

Ito et al.

Serial No.

10/003,916

Filed:

November 2, 2001

For:

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

HIGH DENSITY COBALT-MANGANESE COPRECIPITATED  
NICKEL HYDROXIDE AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

Examiner:

Not Yet Assigned

Art Unit:

2859

Attorney Docket:

3019.002USU

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
Washington, D.C. 20231

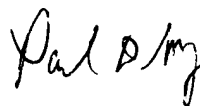
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Dear Sir:

We are enclosing a certified copy of the priority document, Japanese Application No. 2000-337873 filed November 6, 2000, for filing in the above noted application.

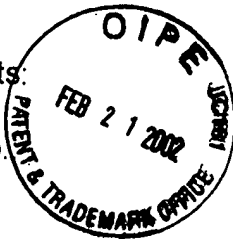
It is respectfully requested that this application be passed to allowance.

Respectfully submitted,



Date: January 29, 2002

Paul D. Greeley, Esq.  
Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P.  
Attorney for Applicants  
Registration No. 31,019  
One Landmark Square, 10th Floor  
Stamford, Connecticut 06901-2682  
Telephone: (203) 327-4500  
Telefax: (203) 327-6401



RECEIVED  
FEB 23 2002  
TECHNICAL STAFF 2800



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE  
COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-337873

出 願 人

Applicant(s):

株式会社田中化学研究所

RECEIVED  
FEB 28 2002  
TECHNOLOGY CENTER 2800

RECEIVED

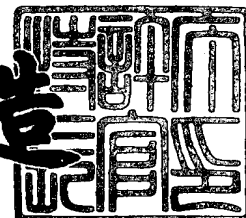
MAY 01 2002

TC 1700

2001年10月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3090081

【書類名】 特許願

【整理番号】 DOJ-5485

【提出日】 平成12年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B05D 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番 1 0 株式会社田  
中化学研究所内

【氏名】 伊藤 博之

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番 1 0 株式会社田  
中化学研究所内

【氏名】 臼井 猛

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番 1 0 株式会社田  
中化学研究所内

【氏名】 嶋川 守

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番 1 0 株式会社田  
中化学研究所内

【氏名】 飯田 得代志

【特許出願人】

【識別番号】 592197418

【氏名又は名称】 株式会社田中化学研究所

【代理人】

【識別番号】 100091731

【弁理士】

【氏名又は名称】 高木 千嘉

【選任した代理人】

【識別番号】 100080355

【弁理士】

【氏名又は名称】 西村 公佑

【選任した代理人】

【識別番号】 100110593

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉本 博司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008805

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タッピング密度が  $1.5 \text{ g/cc}$  以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル。

【請求項 2】 前記コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを  $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$  と表した場合に、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル。

【請求項 3】 反応槽内に、還元剤存在下、コバルト塩並びにマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことを特徴とする高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 4】 前記還元剤がヒドラジンである請求項 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、充放電サイクル特性、高温安定性に優れたリチウムイオン二次電池用の正極活物質原料たる高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造法に関するものである。

【0002】

【発明の属する技術分野】

近年、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としてのリチウムニッケル酸化物に他の成分を含ませて充放電サイクル特性、高温安定性を向上させる目的で、リチウムニッケル酸化物を製造する原料としての水酸化ニッケルに他の成分を含ませる試みがなされている（特開平 10-316431）。

しかしながら、これら従来の方法では、現在要求される十分な密度を有する他の成分としてコバルト及びマンガンを含む水酸化ニッケル粒子を得ることは困難である。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、上述の従来の製造法では、リチウムイオン二次電池の正極用としてはまだ不十分であり、高温下で、安定した高い利用率を持ち、サイクル劣化の少ない高コバルトおよびマンガンを含む密度水酸化ニッケルの開発が重要な課題となっている。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究し、水溶液中で適当な還元剤の存在下、十分な攪拌を行いながらコバルト塩並びにマンガン塩を含むニッケル塩水溶液に、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給して連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度のコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、高密度、特にタッピング密度が  $1.5 \text{ g/cc}$  以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルに関する。

また、前記コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを  $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$  と表した場合に、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$  であることを特徴とする高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルに関する。

## 【0005】

さらには、本発明は、反応槽内に、還元剤存在下、コバルト塩並びにマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことを特徴とする高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの製造方法に関する。特に前記還元剤がヒドrazinであることを特徴とする方法に関する。

また、本発明には、本発明にかかるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを適当なりチウム塩と焼成することにより得られる  $\text{Li}(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$  も含まれる。

以下、本発明を実施の形態に即して説明する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル

本発明にかかるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルは、高密度であることが特徴であり、具体的には  $1.5 \text{ g/cc}$  以上である。さらに本発明にかかるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの比表面積は  $8 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であり、また図 1 に示されるように平均粒径は  $5 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$  の範囲である球状である。

他の成分としてのコバルト及びマンガンの含有量には特に制限はないが、 $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$  と表した場合において、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$  であることが好ましい。

【0007】

製造方法

本発明にかかる前記コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの製造方法は、反応槽に十分な攪拌しつつ、還元剤の存在下、コバルト塩（コバルト(II)イオン）並びにマンガン塩（マンガン(II)イオン）含むニッケル塩水溶液と、アンモニウムイオン供給体と、アルカリ金属水酸化物とを連続的に供給し、連続結晶成長させ、得られた沈殿物を連続に取り出すことにより、高密度のコバルト及びマンガンを共沈させた水酸化ニッケルを製造するものである。

この時、反応槽内の塩濃度、アンモニウムイオン濃度、pH、温度を一定範囲内に維持することにより、結晶度、タッピング密度、比表面積、粒子径等の粉体物性が良く制御される。

【0008】

即ち、 $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$  と表した場合において、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$  であり、タッピング密度が  $1.5 \text{ g/cc}$  以上、比表面積が  $8 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が  $5 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$  である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルが得られる。

前記高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルは、槽内の塩濃度を  $50 \sim 200 \text{ mS/cm}$  の範囲で  $\pm 5 \text{ mS/cm}$  内に保持し、アンモニウムイオン濃度を  $1 \sim 10 \text{ g/L}$  の範囲で  $\pm 0.5 \text{ g/L}$  内に保持することが好ましい。又、反応 pH を  $11.0 \sim 13.0$  の範囲で  $\pm 0.05$  内に保持し、反応温度を  $25 \sim 80^\circ\text{C}$  の範囲



で $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 内に保持することが好ましい。

塩濃度の調節剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。カルシウム塩としては、硫酸塩以外の硝酸塩や酢酸塩やシュウ酸塩等が用いられる。

#### 【0009】

本発明にかかる製造方法は、上で説明した高密度水酸化ニッケルの製造方法（特開平10-97856）に準じたものであるがさらに適当な還元剤を存在させることが特徴である。すなわち、通常十分な攪拌が必要とされるがこの際空気の巻き込み等により不安定なコバルト(II)イオンやマンガン(II)イオンが部分的に酸化されることにより十分な高密度の生成物が得られない。かかる酸化を抑制するためにはもちろん不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが、還元剤の添加が好ましい。添加される還元剤については特に制限はされないが、ヒドラジンの使用が好ましい。

#### 【0010】

また、一般に水溶液中より固体結晶を析出する際、その濃度勾配が大きいと微粒子の析出が多くなる。つまり、水溶液中より固体結晶を析出させるメカニズムは、水溶液が準飽和状態→飽和状態→過飽和状態→結晶析出となる。粒子を成長させるには上記メカニズムをできるだけゆっくりスムーズに行う必要があり、そのためには、飽和状態付近の濃度勾配を小さく取る必要がある。ところが、ニッケルやコバルト、マンガンの水酸化物の溶解度曲線はpHに対し、非常に大きく変化する。つまり、水溶液中で、pHに対する金属イオンの濃度勾配が非常に大きい。従って、通常の方法では微粒子の生成しか望めない。本発明においては、金属イオンをアンモニウム錯塩とすることにより、水溶液中でのpHに対する金属イオンの濃度勾配を小さくし粒子の成長を行った。

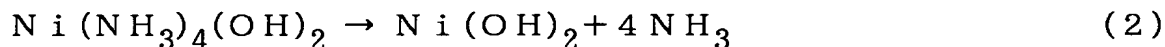
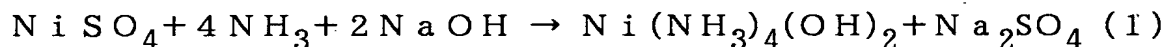
#### 【0011】

さらにpHをコントロールするだけでは、アンモニアの分解や蒸発により液中のアンモニウムイオン濃度が変化し、アンモニウム錯塩から生じる結晶核の発生が不安定になる。液中のアンモニウムイオン濃度をコントロールすることによって初めて結晶核の発生が一定となり、粒子の成長度が揃ったものとなる。上記メ

カニズムの状態を保持するには、必要とする金属イオン量に見合うアンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を常に必要とするため、反応工程は連続とすることが好ましい。ここで、攪拌速度を早くすることにより、粒子同士の研磨作用が合わさり、研磨・成長を繰り返しながら、流動性の伴う球状の高密度粒子が得られることとなる。

## 【0012】

なお、本発明における反応で使用されたアンモニウムイオン供給体は、反応式(1)、(2)で表されるごとく、反応中間体として使用されるものである。ニッケル塩、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物をそれぞれ硫酸ニッケル、アンモニア、水酸化ナトリウムの場合を示す(式を単純にするため、コバルト、マンガンは省いたが同じようにアンモニウム錯塩を経由する)。式から明らかなように、4当量以上のアンモニアは必要なく、せいぜい0.5当量程度あればよい。



## 【0013】

## 【実施例】

## 実施例1

250φプロペラタイプの攪拌羽根2枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた500Lの円筒形反応槽に水を450L入れた後、pHが12.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50℃に保持し320rpmの速度にて攪拌を行った。

次に1.7mol/L硫酸ニッケル液と1.5mol/L硫酸コバルト液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液を体積比35:20:9の割合で混合した混合液を200cc/分、6mol/L硫酸アンモニウム溶液を63cc/分、1wt%ヒドラジン水溶液を10cc/分の流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。

さらに反応槽内の溶液がpH12.6になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。

## 【0014】

反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100℃にて15時間乾燥し、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 60 : 30 : 10$ であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。

得られたコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粉末のタッピング密度を以下のように測定した。

試料の調整：上で得られたコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粉末を以下のように使用した。

#### 【0015】

20mLセル[C]の質量を測定し[A]、48 meshのフルイで結晶をセルに自然落下して充填した。4cmスパーサー装着のセイシン企業株式会社製、「TAP DEN SER KYT 3000」を用いて200回タッピング後セルの質量[B]と充填容積[D]を測定した。次式により計算した。

$$\text{タップ密度} = (B - A) / D \quad \text{g/ml}$$

$$\text{かさ密度} = (B - A) / C \quad \text{g/ml}$$

$$\text{測定結果：タップ密度} = 1.91 \text{ g/cc}$$

#### 【0016】

#### 実施例2

硫酸ニッケル液、硫酸コバルト液、硫酸マンガン液を体積比30 : 20 : 18の割合で混合し、コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させる反応溶液のpHを12.4とした他は実施例1と同様の条件で $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 50 : 30 : 20$ であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを製造しタッピング密度測定を行った。タッピング密度は1.71 g/ccであった。

#### 【0017】

#### 比較例1

250φプロペラタイプの攪拌羽根1枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた500Lの円筒形反応槽に水を450L入れた後、pHが12.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50℃に保持し350rpmの速度にて攪拌を行った。次に1.7 mol/L硫酸ニッケル液と1.5 mol/L硫酸コバルト

液と  $1.1 \text{ mol/L}$  硫酸マンガン水溶液を体積比  $35 : 20 : 9$  の割合で混合した混合液を  $200 \text{ cc/分}$ 、 $6 \text{ mol/L}$  硫酸アンモニウム溶液を  $63 \text{ cc/分}$  の流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液が  $\text{pH } 12.6$  になるように  $30\%$  水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。反応槽内が定常状態になった  $120$  時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に  $24$  時間採取し水洗後、濾過し  $100^\circ\text{C}$  にて  $15$  時間乾燥し、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 60 : 30 : 10$  であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。タッピング密度は  $1.40$  であった。

【0018】

#### 比較例 2

硫酸ニッケル液、硫酸コバルト液、硫酸マンガン液を体積比  $30 : 20 : 18$  の割合で混合し、コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させる反応溶液の  $\text{pH}$  を  $12.4$  とした他は比較例 1 と同様の条件で  $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 50 : 30 : 20$  であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを製造しタッピング密度測定を行った。タッピング密度は  $1.33 \text{ g/cc}$  であった。

【0019】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、反応槽内に、還元剤存在下、コバルト塩並びにマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度、特にタッピング密度が  $1.5 \text{ g/cc}$  以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明にかかる高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



×5.0k 0077 15kV 10μm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造方法に関する。

【解決手段】 反応槽内に、還元剤存在下、コバルト塩並びにマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度、特にタッピング密度が  $1.5 \text{ g/cc}$  以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592197418]

1. 変更年月日 1993年 5月24日

[変更理由] 住所変更

住 所 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10

氏 名 株式会社田中化学研究所